

10/7/2743

⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

昭62-42708

⑤Int.Cl.⁴

B 01 D 19/00
G 01 N 30/28

識別記号

庁内整理番号
H-8314-4D
7621-2G

④公開 昭和62年(1987)2月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 気泡除去装置

②特願 昭60-183459

②出願 昭60(1985)8月20日

⑦発明者 浜本 勝美 大津市日吉台2丁目34番13号

⑦出願人 株式会社 京都第一科 京都市南区東九条西明田町57番地
学

⑦代理人 弁理士 永田 久喜

明細書

1 発明の名称

気泡除去装置

2 特許請求の範囲

1. 液体の流入口と出口を備えた脱泡室の上部に、気体透過膜を介して減圧室を設け、該減圧室に排気ポンプ或いは真空ポンプに連結される排気口を設けてなる気泡除去装置。
2. 脱泡室は、液路の一部を構成するものである特許請求の範囲第1項記載の気泡除去装置。
3. 溝を刻設した2枚の板状体を、気体透過膜を介して上下に重ね合わせて一体化し、上側の溝を減圧室、下側の溝を脱泡室とするものである特許請求の範囲第1項記載の気泡除去装置。
4. 上側面の一部を切除したパイプ或いはチューブの部分を脱泡室とし、該開かれた部分の上部に気体透過膜を介して減圧室を形成する

封止体を固着してなる特許請求の範囲第1項記載の気泡除去装置。

5. 気体透過膜は流入口側を高くし、且つ流入口を出口よりも高い位置に配設してなる特許請求の範囲第1項記載の気泡除去装置。

6. 脱泡室は、液路よりも大なる容積を有する液体溜からなり、その上部側に流入口、その下部側に出口を設けてなる特許請求の範囲第1項記載の気泡除去装置。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液体中に含まれる気泡を除去する装置に係り、特に液体クロマトグラフ分析における溶離液や光学的分析に供する液体試料をチューブやパイプでカラムやセル等の検出部に送液する途中において、気体透過膜を用いて有効に除去するものに関する。

(従来技術及びその問題点)

カラムやフローセルを用いて液体試料の分析を

行なう場合、溶離液や液体試料中の気泡の存在は極めて厄介なものである。特に液体クロマトグラフ分析の場合、気泡がカラムに入ると固定相と移動相の接触が断たれて正常な分析が不可能になるし、気泡中の酸素により固定相や試料が劣化や酸化分解を起こし特性や分解能を悪化させ、遂には使用不能に至らしめる。また、ポンプによる正常な送液を妨げる。一方、フローセルを用いる比色分析や散乱能測定においては、気泡により光の正常な透過や散乱が妨げられノイズの原因となる。

しかるに、これらの装置では溶離液・試料液の吸引箇所やチューブ、パイプその他の連結箇所等で気泡が混入したり、溶存気体が温度や内圧の変化で気泡化することは避け難い。また、光学測定用試料液の多くは被検液と試薬を攪拌混合させて得られるが、攪拌により多量の空気が混入される。そして、液体クロマトグラフ分析に於ける溶離液やフローセルを用いて連続・自動的に分析する試料液の場合、これらに混入した或いは内部で発生した気泡は必ず検出部に移行する。

そこで従来は、液体クロマトグラフ分析に用いる溶離液中の気泡を、加熱、減圧或いは超音波処理等種々な手段で除去していた。しかしこれらは何れも装置が大がかりとなり、操作性やコストの面で難がある。またこれらの処理は、通常開放下で脱気するためバッチ式的なものとなり、溶離液の吸引時に再度気泡が混入する危険性がある。しかも、有機系溶離液は加熱により発火する危険があるし、バッファー等溶質を含むものでは変質や溶媒の蒸発による濃度変化の問題もある。

一方、液体試料を光学的に測定する場合前記同様の問題があるとともに、臨床検査の如く少量(1 ml以下ないし数 ml程度の場合が多い)の検体を多数連続測定するような場合には、従来の脱泡処理は困難乃至極めて手間がかかり実際的でない。そこで、この場合気泡を除去しないまま測定し、得られた信号が或る基準値を越えた場合は気泡或いは塵埃の影響であるとしてその信号を無視して測定するとか(例えば特開昭57-23844)、かかる信号を受けてスイッチ回路により非測定状態にす

る等種々な手段が取られている(例えば特公昭58-2365)。しかし、この方法は信号処理に余分な回路を必要とする等コストがかかるとともに、測定結果の信頼性は低くならざるを得ない。

尚、特開昭57-165007号公報にはチューブ状その他の合成樹脂製容器内に液体を入れ、その合成樹脂製容器を減圧雰囲気中にさらして液体中の溶存ガスを脱気する技術が開示されている。これは合成樹脂の気体透過性を利用したものであるが、その性質上気泡のような大きなものは除去できない。また有効に溶存ガスを除去するには10~20 cmにも及ぶ長尺なチューブを必要とし、装置が大型化し高価なものとなる。従って、光学的分析特に少量の試料液を取り扱う場合には不向きであり、溶離液の処理も別途脱泡装置を必要とするなど実際的でない。

(本発明の目的)

本発明は上記に記載されたもので、カラムやフローセルを含む液体自動分析装置等に組み込んで用いられるように、連続脱泡が可能で小型軽量

な気泡除去装置を提供することを目的とする。また、構造が簡単で安価に得られ、少量の試料液の脱泡も簡単な操作で確実に行える気泡除去装置を提供することを目的とする。

(目的を達成するための手段)

これらの目的は、気泡が液体中を上昇する性質を利用し、液体の流入口と出口を備えた脱泡室の上部に、気体透過膜を介して減圧室を設けることにより達成される。そして流入口から送り込まれた溶離液や試料液はその上面が気体透過膜に接しており、気泡は脱泡室内を上昇し気体透過膜を通過して減圧室に移行し、ポンプで系外に排出される。この気泡の移行は、溶離液や試料液の粘度、気泡の大きさ等にもよるが、用いる液体は通常低粘度であるため極めて短時間で行なわれる。従って、脱泡室の大きさも液路程度のものが数~十数 cm程度も有れば十分である。

尚、溶存気体の気泡化や気泡の膨脹化を図って除去を効果的に行わしめるために、溶離液や液体試料を40~50℃程度以下に昇温させたる加熱装置

や振動を与える装置を脱泡室や流入口近傍に設けてもよい。

次に、本発明を図面に示す実施例に基づいて詳細に説明する。

第1図(a)は、本発明気泡除去装置の一例を示す縦断面したものを組み込んだ液体クロマトグラフ分析装置の概略ブロック図、第1図(b)は気泡除去装置の断面した部分斜視図である。

この気泡除去装置(1)は、脱泡室(2)が液路の一部を構成し、減圧室(3)は気体透過膜(4)を介してその液路上部に沿って設けられている。そして、2枚の板状体(5)・(6)に重ね合わせた場合合致する縦溝(7)…・(8)…を刻設し、気体透過膜(4)を介して重ね合わせ、ネジ(9)その他締め具、接着剤等で一体化して形成され、下側の縦溝(7)…を脱泡室(2)、上側の縦溝(8)…を減圧室(3)とする。また、脱泡室(2)の上手及び下手には夫々流入口(10)と流出口(11)が設けられ、減圧室(3)からは排気口(12)が突設されており、夫々チューブ(13)やパイプが接続される。脱泡室(2)の大きさは、チューブ(13)等の太さにも

よるが1～数mm程度とする。また脱泡室(2)の長さは液体の流速、送液量、粘度等にもよるが数～十数cm程度有ればよく、減圧室(3)の圧力も同様に液体の流速等によるが100～500mHg程度で十分目的を達する。

板状体の材質は金属でもよいが、透明なプラスチックを用いれば気泡やその除去が観察できて好ましい。更に、大量生産するには縦溝や流入口・排気口を樹脂で一体成型するとよい。

一方気体透過膜(4)としては、微細な孔径(例えば0.2～数μ前後)の連続気孔を持つ多孔質プラスチックフィルムが用いられる。このフィルムは連続気孔の故に気体は透過させるが、四弔化エチレンやポリエチレン等の疎水性樹脂製のものは水は透過させない。また、親水性樹脂であるポリビニルアルコール系のものは有機溶媒を透過させない。そこで溶離液や試料液の溶媒に応じて好ましい種類のフィルムを用いるとよい。

尚、脱泡性はフィルムの気孔率が大きい程また膜厚が薄い程良いが、特に厚みの場合は強度との

兼ね合いで最適なものを選ぶとよい。現在市販のものには、気孔率25～95%，厚み0.1～0.5mm程度のものがある。

しかし、第1図(a)の如く溶離液(14)を送液ポンプ(15)で送液する途中に気泡除去装置(1)を組み込んでおくと、溶離液(14)中に混入或いは発生した気泡(16)…は脱泡室(2)内で浮上し、気体透過膜(4)を通過して減圧室(3)に引かれ、排気口(12)から径外に排出される。かくして、気泡を含まない溶離液(14)がカラム(17)に連続して送り込まれる。

前記例では、縦溝(7)は均一の深さに設けられていたが、これを第2図(a)の如く流出口(11)側で浅くなるようにし、小さい気泡が気体透過膜(4)に接近し易くしてもよい。この際、浅い部分での流速増加を押さえるために第2図(b)の如く該部分の溝巾を広くするとよい。また、溶離液(14)中の溶存気体の気泡化や気泡(16)の膨脹化を促進するため、第3図の如く流入口(10)側にヒーター(18)を設け、溶離液(14)に不都合が生じない程度(40～50℃程度以下)に加温するとか、バイプレーター

(19)等で脱泡室(2)等に振動を与えてよい。脱泡室(2)が金属製の場合はそれ自体を加温してもよいし、溶離液の容器を加温してもよい。尚、加温した溶離液を好ましい温度にまでさげるための放熱器(27)や冷却器を流出口(11)以降に設けると、残った溶存ガスの気泡化を防ぐしカラム保護の面からも好ましい。

更に、気体透過膜(4)を流入口(10)側で高く流出口(11)側で低くし且つ流入口(10)を流出口(11)よりも高い位置に設けることにより、気泡(16)が気体透過膜(4)に接さずに脱泡室(2)を通過するのを有効に防ぐことができる。第3図の如く、気泡除去装置(1)全体を流入口(10)側で高くなるように傾けても同様の効果を生じる。

次に、第4図及び第5図は前記例同様脱泡室(2)が液路の一部をなすように構成された気泡除去装置(1)の他の例を示す。第4図は、パイプ(20)の上側面の一部を切除し、該部分を気体透過膜(4)で覆い、その上部に減圧室(3)を形成する封止体(21)を気密に固定したものである。この気泡除去装置(1)

は、該パイプ(20)をチューブ(13)の中間に挿入するだけで取り付けができる場所も取らない利点がある。第5図の気泡除去装置(1)は、同じくパイプ(20)の内部を気体透過膜(4)で二分したもので、該気体透過膜(4)は枠体(22)で支持されパイプ(20)内の嵌入溝(23)・(23)に嵌込み固定される。

以上は、脱泡室(2)が液路の一部をなし溶離液(14)中の気泡を連続的に除去するものであるが、第6図の如く脱泡室(2)が液路よりも大きな容量を有する液体溜の場合も同様に気泡を除去する効果を有する。この場合、流入口(10)は脱泡室(2)の上部側、流出口(11)は下部側に設ける必要がある。かくすると、流入口(10)から脱泡室(2)に送り込まれる溶離液(14)中の気泡(16)…は、脱泡室(2)内で直ちに上昇し、気体透過膜(4)に至って吸引除去され、出口(11)からは気泡(16)のない溶離液(14)が送りだされる。また図示の気泡除去装置(1)は、気体透過膜(4)を脱泡室(2)となる容体と減圧室(3)となる蓋体間で接着しただけのもので作り易く安価に得られる利点がある。ただ、脱泡室(2)に送り込まれた

液体は流入順に流出するとは限らないので、溶離液等同種の液体を連続送液する場合の脱泡に向く。

第7図は、第1図に示す気泡除去装置(1)をフローセル(24)を用いた比色分析装置に組み込んだ例を示す。この場合、多数(図では1個)の液体試料(25)を洗净液(26)と交互に吸引してフローセル(24)に送り込むので、特に吸引時に気泡(16)を吸い込み易い。また前述の如く液体試料(24)中には気泡や溶存気体が多いので、気泡発生の危険性が高い。しかして、送液ポンプ(15)の直前等に気泡除去装置(1)を組み込むことにより、これらの気泡(16)を除いた試料液が送液ポンプ(15)に送られ、ポンプのトラブルや気泡による測定誤差は完全に防がれる。

(効果)

以上詳述したように、本発明の気泡除去装置は液体の流入口と出口を備えた脱泡室の上部に、気体透過膜を介して減圧室を設け、該減圧室に排気ポンプ或いは真空ポンプに連結される排気口を設けたものである。そして、脱泡室内に連続して

送られてくる溶離液や液体試料中の気泡を上昇させて気体透過膜に接触させ、減圧室内に吸引して系外に排出除去するものである。

従って、小型・軽量な気泡除去装置が得られるので液体クロマトグラフ分析に組み込んでも場所を取らず、装置全体のコンパクト化が図れる。また少量の液体試料の脱泡が簡単に行えるので、従来気泡除去装置を組み込むことが殆ど行われなかった小型の自動比色分析計や散乱光度計にも組み込め、光学的測定の精度向上に資することができる。しかも構造が極めて簡単で故障もなく安価に得られる利点がある。

4 図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明に係る気泡除去装置の一例を示す縦断面したものを組み込んだ液体クロマトグラフ分析装置の概略ブロック図。第1図(b)は同図(a)の気泡除去装置の断面した部分斜視図、第2図は脱泡室を構成する縦溝の変形例を示し(a)は断面図、(b)は平面図、第3図は第1図に示す気泡除

去装置の変形例を示す断面図、第4図は気泡除去装置の他の例を示し(a)は分解斜視図、(b)は横断面図、第5図及び第6図は更に異なる他の例を示し第5図は斜視図第6図は断面図、第7図は本発明装置を比色分析計に組み込んだ状態のブロック図である。

- 1 …… 気泡除去装置
- 2 …… 脱泡室
- 3 …… 減圧室
- 4 …… 気体透過膜
- 10 …… 流入口
- 11 …… 流出口
- 12 …… 排気口
- 13 …… チューブ
- 14 …… 溶離液
- 15 …… 送液ポンプ
- 16 …… 気泡
- 17 …… カラム
- 20 …… パイプ

24 … フロー セル

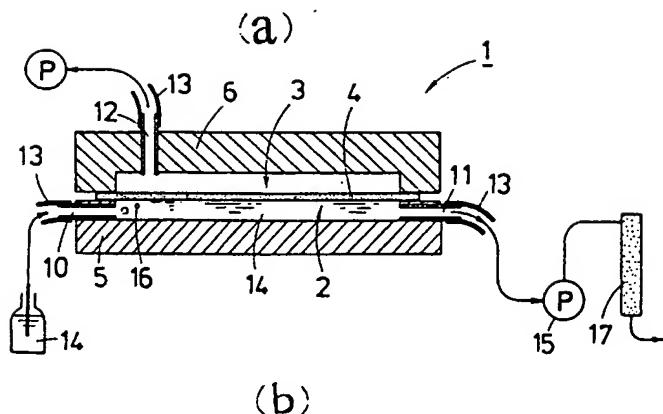
25 … 液体試料

26 … 洗浄液

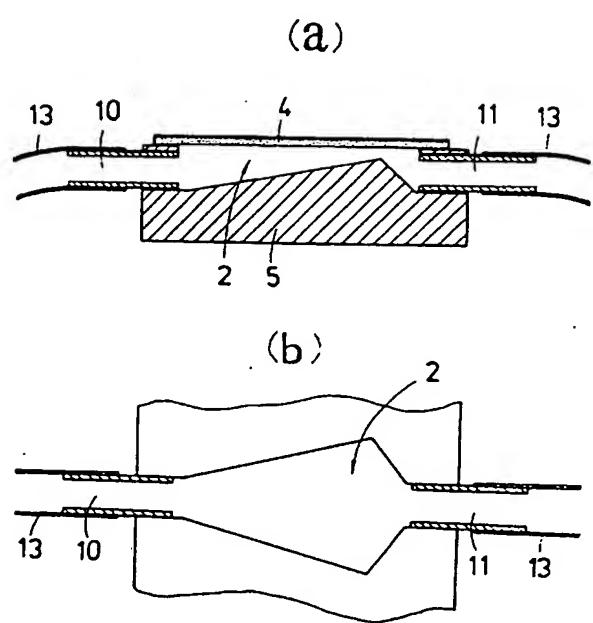
特許出願人 株式会社 京都第一科学
 代理人 弁理士 永田久喜



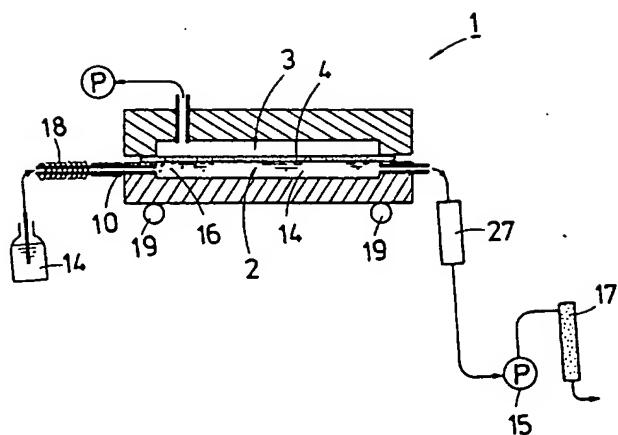
第1図



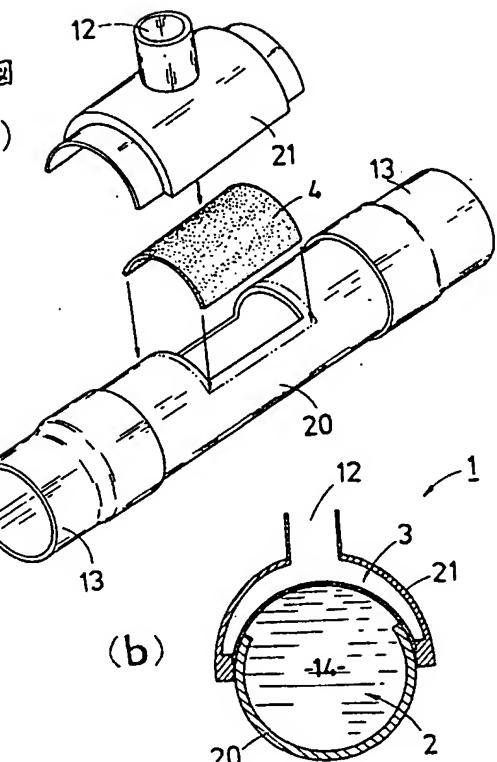
第2図



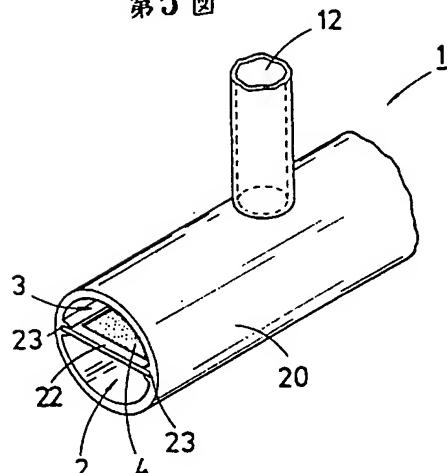
第3圖



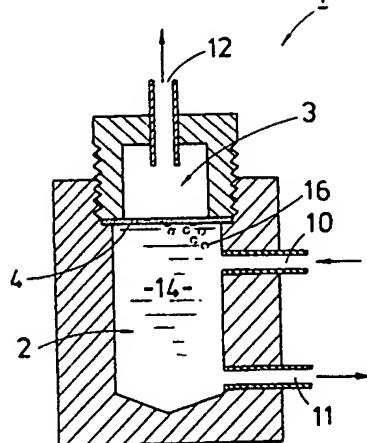
第4回



第5圖



第6回



第7回

